

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 30 667 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 30 667.5  
㉑ Anmeldetag: 10. 9. 93  
㉒ Offenlegungstag: 16. 3. 95

⑥① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 F 10/00**  
C 08 F 4/642  
C 08 F 4/646  
C 08 F 4/68  
C 08 F 4/69  
C 08 F 2/34  
C 08 L 23/02  
D 01 F 6/04  
// C 08 F 4/52, 4/58,  
C 08 J 5/00, 5/18

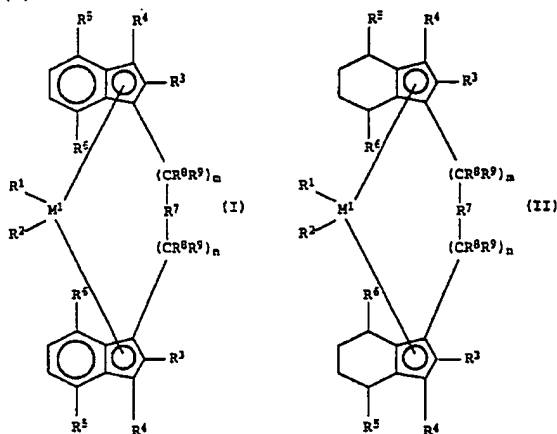
DE 43 30 667 A 1

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Seelert, Stefan, Dr., 87227 Frankenthal, DE;  
Langhauser, Franz, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;  
Kerth, Jürgen, Dr., 67316 Carlsberg, DE; Müller,  
Patrik, Dr., 67661 Kaiserslautern, DE; Fischer, David,  
Dr., 67161 Gönnsheim, DE; Schweier, Günther, Dr.,  
67159 Friedelsheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen in einer Reaktionszone

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, dadurch gekennzeichnet, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone polymerisiert werden, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) oder (II)



worin  
M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen.

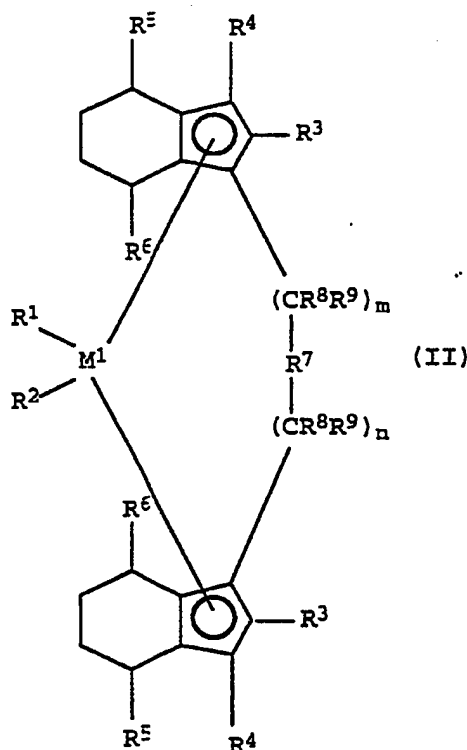
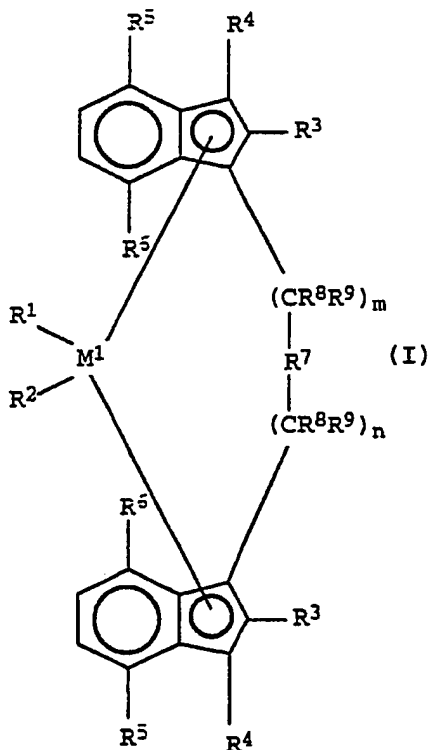
Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Homo- oder Copolymerisate zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

Mehrphasige Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen werden üblicherweise durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren hergestellt, wobei zunächst das in einer ersten Reaktionszone erhaltene Polymerisat in eine zweite Reaktionszone übergeführt wird, wo diesem ein Gemisch von einem oder mehreren  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen hinzupolymerisiert wird. Auf diese Weise bildet sich in der zweiten Reaktionszone ein Gemisch aus zwei verschiedenen Polymerisaten. Unter Umständen kann das aus der zweiten Polymerisationszone erhaltene Gemisch noch in eine oder mehrere weitere Reaktionszonen eingebracht werden, wo weitere  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-ene hinzupolymerisiert werden (DE-A 40 04 087, DE-A 40 19 453).

Die bisher bekannten Verfahren sind verfahrenstechnisch relativ aufwendig, da einerseits die Reaktorführung in den einzelnen Reaktionszonen aufeinander abgestimmt werden muß und andererseits die Überführung von Polymerisaten von einer Reaktionszone in die andere regeltechnisch mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Darüber hinaus erfordern derartige mehrstufige Verfahren stets eine sehr aufwendige Apparatur, die mit erheblichen Investitionskosten verbunden ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und ein verfahrenstechnisch weniger aufwendiges Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen zu entwickeln.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone polymerisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) oder (II)



worin

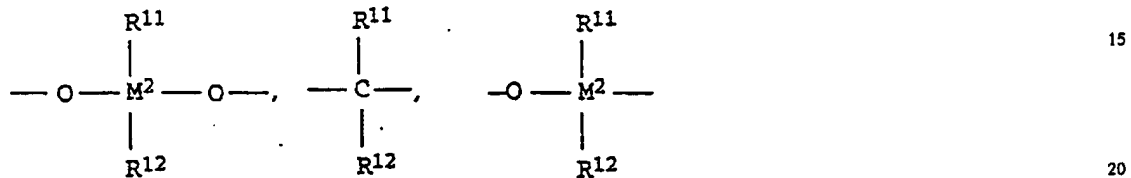
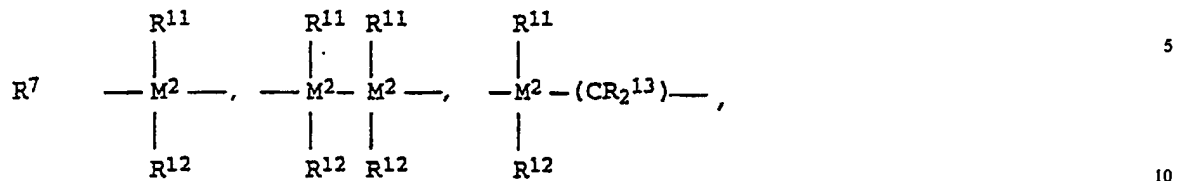
$M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

$R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, einen  $-NR_2^{10}$ ,  $-SR^{10}$ ,  $-OSiR_3^{10}$ ,  $-SiR_3^{10}$  oder  $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin  $R^{10}$  ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe ist.

$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^3$  und  $R^4$  genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sind.



=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>,  
=NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist, 25

wobei

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, 30

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist, 35

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist, und eine oligomere Aluminiumoxidverbindung enthält.

Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor. 40

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, insbesondere von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-1-enen verwendet. Besonders bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-1-ene sind dabei Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Unter der Bezeichnung mehrphasige Homo- oder Copolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-enen sollen neben drei- und vierphasigen Gemischen insbesondere zweiphasige Gemische aus Homo- oder Copolymerisaten dieser C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-ene verstanden werden. Als Beispiele für besonders bevorzugte zweiphasige Gemische sind u. a. Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen Copolymerisaten des Ethylens oder des Propylens zu nennen, wobei in den Copolymerisaten noch untergeordnete Anteile, d. h. bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% weiterer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-1-ene, beispielsweise Propylen, Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en vorliegen können. Weitere bevorzugte zweiphasige Gemische sind u. a. zwei verschiedene Homopolymerisate des Propylens oder anderer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-1-ene, oder ein Homopolymerisat des Ethylens oder Propylens mit einem Copolymerisat des Ethylens oder Propylens mit untergeordneten Anteilen, d. h. bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% weiterer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-1-ene. 45

Als Katalysatorsysteme können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zum einen Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme verwendet werden. 50

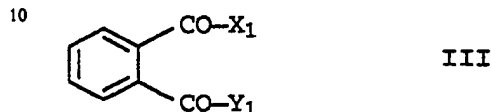
Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme enthalten u. a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch einen Cokatalysator. Als Cokatalysator kommt dabei eine Aluminiumverbindung in Frage. Vorzugsweise wird neben dieser Aluminiumverbindung als weiterer Bestandteil des Cokatalysators noch eine Elektronendonatorverbindung eingesetzt. Die Polymerisation erfolgt dabei in den, in der Technik üblicherweise für Polymerisationsreaktionen verwendeten Reaktoren, vorzugsweise in der Gasphase. 55

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden als Titanverbindungen insbesondere Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titantrichlorid, bevorzugt sind. Vorteilhaft enthält die titanhaltige Feststoffkomponente einen feinteiligen Träger, wofür sich Silicium- und Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der Bruttoformel SiO<sub>2</sub> · aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei a für einen Wert von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben. Weitere Träger sind u. a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise feinteiliges Polypropylen. 60

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u. a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesium- 65

aryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonorenverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel III



15 verwendet, wobei X<sub>1</sub> und Y<sub>1</sub> jeweils für ein Chloratom oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X<sub>1</sub> und Y<sub>1</sub> einen C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butoxyrest bedeuten.

20 Weitere bevorzugte Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponenten sind u. a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren.

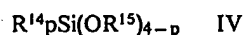
Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u. a. C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkanole, C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkanole, die ihrerseits C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen tragen können, ferner C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenole.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u. a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066 und der US-A 4 857 613 beschrieben.

Die dadurch erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit Cokatalysatoren als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysatoren kommen dabei Aluminiumverbindungen und weitere Elektronendonorenverbindungen in Frage.

Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

Bevorzugt verwendet man neben der Aluminiumverbindung noch als weiteren Cokatalysator Elektronendonorenverbindungen wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel IV



wobei

45 R<sup>14</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe tragen kann, oder eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R<sup>15</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R<sup>14</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, sowie R<sup>15</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p für die Zahlen 1 oder 2 steht.

50 Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan und Dimethoxyisopropylsek.butylsilan hervorzuheben.

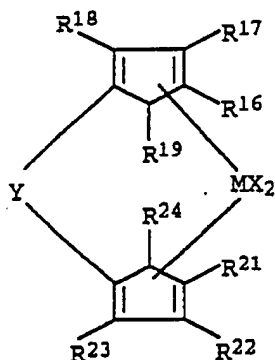
Bevorzugt werden solche Katalysatorsysteme verwendet, bei denen das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10 : 1 bis 800 : 1, insbesondere 20 : 1 bis 200 : 1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung und der als Cokatalysator eingesetzten Elektronendonorenverbindung 1 : 1 bis 100 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 80 : 1 beträgt. Die einzelnen Katalysatorbestandteile können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten in das Polymerisationssystem eingebracht werden.

60 Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren anstelle der Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme Katalysatorsysteme verwendet werden, die als aktive Bestandteile von der allgemeinen Formel (I) und (II) unterschiedliche Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthalten. Bevorzugt sind dabei Metallocenkomplexe von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal.

65 Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über  $\pi$ -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod

oder einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann.

Besonders geeignete Metallocenkomplexe lassen sich durch folgende allgemeine Formel V kennzeichnen:



V

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder —OR<sup>20</sup>,

wobei R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

R<sup>16</sup> bis R<sup>19</sup> und R<sup>21</sup> bis R<sup>24</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyle als Substituenten tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>25</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>25</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,



wobei Z Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können.

Von den Verbindungen der Formel V sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R<sup>16</sup> und R<sup>21</sup> gleich sind und für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen,

R<sup>19</sup> und R<sup>24</sup> gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> die Bedeutung R<sup>18</sup> und R<sup>23</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl R<sup>17</sup> und R<sup>22</sup> Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> sowie R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> und R<sup>29</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl,

M für Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(-2-methylbenzindenyl)-hafniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)dimethylzirkonium,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

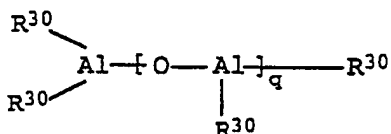
Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 5 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid und  
 Isopropylidencyclopentadienylfluorenylzirkoniumdichlorid.

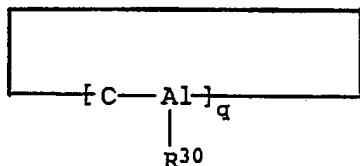
Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359—370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 beschrieben wird. Weiterhin kann auch  $\mu$ -Oxo-bis-(chlorobiscyclopentadienyl)zirkonium als Metallocenkomplex verwendet werden.

15 Neben den Metallocenkomplexen enthalten die eingesetzten Katalysatorsysteme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen. Geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln VI oder VII



VI



VII

35 wobei  $\text{R}^{30}$  eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet und q für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25, steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß q als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10 : 1 bis  $10^6$  : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis  $10^4$  : 1, liegt.

Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden übliche aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol sowie deren Mischungen.

50 Weiterhin können auch geträgerte Metallocenkomplexe verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel  $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$ , worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; also im wesentlichen Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Vorzugsweise weisen die Träger einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200  $\mu\text{m}$  auf, insbesondere von 30 bis 80  $\mu\text{m}$ . Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z. B. als Silica Gel 332 der Firma Grace.

55 Neben dem Ziegler-Natta-Katalysatorsystem oder dem metallocenhaltigen Katalysatorsystem wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren noch ein zweites Katalysatorsystem eingesetzt, welches als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der vorstehend bereits genannten allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Reaktionszone durchgeführt.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind u. a. in der EP-A 537 686 beschrieben.

60 Neben den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält das eingesetzte zweite Katalysatorsystem noch als aktive Bestandteile oligomere Aluminiumoxidverbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formel (VI) oder (VII). In bezug auf die Mengenverhältnisse der aktiven Bestandteile gilt das bei den anderen metallocenhaltigen Katalysatorsystemen Gesagte. Die Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I) und (II) können ebenfalls in geträgerter Form verwendet werden, wobei die gleichen Träger eingesetzt werden können, wie oben bereits beschrieben.

65 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Lösung, in einer Suspension, in der Gasphase oder aber als Substanzpolymerisation durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung der mehrphasigen

Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen in der Gasphase durchgeführt. Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch; Drücke von 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt von 1 bis 80 bar und Temperaturen von  $-50$  bis  $-300^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$  haben sich als geeignet erwiesen. Die Polymerisation kann in Anwesenheit von üblichen Reglern, beispielsweise Wasserstoff oder  $C_2-C_8$ -Alk-1-enen und in üblichen Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die einzelnen Katalysatorsysteme in unterschiedlichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche Mengenverhältnisse gewählt, daß das gebildete Polymerisat aus 5 bis 70 Gew.-% des mit dem metallocenhaltigen Katalysatorsystem der Formel (I) oder (II) erhaltenen Homo- oder Copolymerisats und aus 30 bis 95 Gew.-% des mit dem anderen Katalysatorsystem erhaltenen Homo- oder Copolymerisats zusammengesetzt ist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, mehrphasige Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen auf verfahrenstechnisch einfache Weise und ohne großen apparativen Aufwand herzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung der verschiedensten mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen. Diese können zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern eingesetzt werden und sind gut verarbeitbar.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### 1.1 Herstellung eines Trägermaterials

Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20–45  $\mu\text{m}$ ) in 200 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur während 30 min 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf  $44^\circ\text{C}$  an. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Heptan und zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### 1.2 Trägerung der Katalysatorsysteme

Zu einer Lösung aus 30 ml Toluol, 40  $\mu\text{mol}$  Dimethylsilandiyl-bis (2-methylbenzo[e]indenyl)zirkondichlorid ( $\Delta$  23 mg) und 25  $\mu\text{mol}$  rac[1,2-Ethandiylbis[1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]]zirkondichlorid ( $\Delta$  12 mg) wurden 17 ml ( $\Delta$  26 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. Witco) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des in 1.1 hergestellten Trägermaterials zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während 4 Stunden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gutrieselfähiges Katalysatorpulver aus zwei Metallocen-Katalysatorsystemen.

#### 1.3 Polymerisation

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden nacheinander 20 g Polypropylen-grieß und 12 ml Triethylaluminium (1 molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des in 1.2 hergestellten Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Reaktor gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf  $70^\circ\text{C}$  aufgeheizt und gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Propylenzufuhr bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde 1,5 Stunden lang polymerisiert, wobei durch die automatische Druckregelung Frischpropylen nachgeführt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde während 10 min auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymere, welches aus zwei unterschiedlichen Propylenhomopolymerisaten bestand, im Stickstoffstrom ausge-tragen. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

### Beispiel 2

#### 2.1 Metallocenhaltiges Katalysatorsystem der Formel (II)

Entsprechend dem im Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren wurden 60  $\mu\text{mol}$  rac[1,2-Ethandiylbis[1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]]zirkondichlorid ( $\Delta$  29 mg) und 16 ml einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan ( $\Delta$  24 mmol) in Toluol eingesetzt.

#### 2.2 Ziegler-Natta-Katalysatorsystem

20 g  $\text{SiO}_2$  ("SG 332" der Firma Grace mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 45  $\mu\text{m}$ ) wurden in 200 ml n-Heptan suspendiert und bei  $20^\circ\text{C}$  mit 25,33 ml n-Butyl-n-Octyl-Magnesium versetzt. Die Suspension wurde bis zum Rückfluß erhitzt und 30 Minuten lang auf Rückfluß gehalten. Nach anschließendem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde beginnend bei  $60^\circ\text{C}$  zwei Stunden lang mit überschüssigem HCl chloriert und danach wurden bei Raumtemperatur 19,41 ml Ethanol hinzugefügt. Das Gemisch wurde zunächst 30 Minuten am Rückfluß gehalten und nach erneutem Abkühlen auf  $25^\circ\text{C}$  mit 17,07 ml Titan-tetrachlorid versetzt, anschließend erneut auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt und bei dieser Temperatur mit 2,94 ml Di-n-butylphthalsäureester versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang am Rückfluß gehalten. Die daraus resultierende Suspension wurde filtriert und mit 160 ml Ethylbenzol gewaschen. Nach Trocknung erhielt man 29,2 g der Katalysatorvorstufe.

Die erhaltene Katalysatorvorstufe wurde in einer heizbaren Extraktionsfritte unter Rühren 60 Minuten lang mit einem Gemisch aus 450 ml Ethylbenzol und 50 ml Titantrichlorid bei einer Manteltemperatur von 125°C extrahiert. Der Katalysator wurde anschließend dreimal mit jeweils 120 ml n-Hexan und einmal mit 120 ml n-Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Katalysator enthielt 2,0 Gew.-% Magnesium.

Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde danach zunächst einer Vorpolymerisation unterworfen und anschließend inaktiviert. Dazu wurden in einem mit einem Rührer versehenen 1 l-Glasautoklaven 700 ml n-Heptan vorgelegt und das Reaktionsgefäß auf eine Innentemperatur von 5°C abgekühlt. Zu dem Lösungsmittel wurden 47,4 ml Triethylaluminium (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) und 6,26 ml Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) zugegeben. Anschließend wurden 20 g der hergestellten titanhaltigen Feststoffkomponente zugegeben. Unter Rühren wurde dann kontinuierlich über ein Einleitungsrohr eine Stunde lang gasförmiges Propylen (Durchflußmenge: 40 l/h) bei einem Druck von 1 bar eingeleitet. Während der Propylenzufuhr wurde die Innentemperatur zwischen 5°C und 20°C gehalten. Nach erfolgter Propylenzufuhr wurde dann kontinuierlich unter Rühren über ein Einleitungsrohr 1 Stunde lang gasförmiges, trockenes CO<sub>2</sub> (Durchflußmenge: 14,5 l/h bei einem Druck von 1 bar) in die Katalysatorsuspension eingeleitet. Dadurch wurde die polymerisationsaktive Katalysatorsuspension inaktiviert.

Man erhielt 90 g eines Feststoffes, der 3,1 Gewichtsteile Polypropylen auf ein Gewichtsteil Katalysatorfeststoff enthielt.

Der dabei resultierende Feststoff ist das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.

## 2.3 Polymerisation

Die Polymerisation des Propylens wurde analog dem Beispiel 1.3 in einer Reaktionszone in Anwesenheit von 1,3 g des nach dem Beispiel 2.2 hergestellten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems und 0,5 g des im Beispiel 2.1 beschriebenen metallocenhaltigen Katalysatorsystems durchgeführt. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

### Beispiel 3

#### 3.1 Trägerung der Katalysatorsysteme

Analog zu dem in 1.2 beschriebenen Verfahren wurden 25 µmol rac[1,2-Ethan-diylbis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)}]zirkondichlorid (Δ 12 mg) in 20 ml Toluol gelöst und zu 6,5 ml (Δ 10 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. Witco) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des in 2.2 hergestellten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während 4 Stunden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut rieselfähiges Katalysatorpulver aus einem Ziegler-Natta- und einem Metallocen-Katalysatorsystem.

#### 3.2 Polymerisation

Die Polymerisation wurde mit 1,5 g des in 3.1 hergestellten Trägerkatalysators analog zu dem in 1.3 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

### Beispiel 4

Analog dem Beispiel 1.3 wurde die Polymerisation eines Gemisches aus Propylen und Ethylen in Anwesenheit von 1,5 g im Beispiel 1.2 erhaltenen Katalysatorsystems in einer Reaktionszone und in der Gasphase durchgeführt. Das Katalysatorsystem des Beispiels 1.2 enthielt sowohl ein übliches von der Formel (II) verschiedenes metallocenhaltiges Katalysatorsystem als auch ein metallocenhaltiges Katalysatorsystem der Formel (II). Es wurde dabei ein gasförmiges Gemisch aus 99% Propylen und 1% Ethylen polymerisiert.

Durch eine entsprechende Regelung war gewährleistet, daß jeweils die gewählte Gaszusammensetzung zugeführt wurde.

Die Schmelzpunkte und Glastemperaturen der erhaltenen Polymerisatkomponenten A und B wurden mittels DSC-Messungen (10°C/1 min Aufheizrate) bestimmt. Bei allen Proben wurden jeweils zwei Schmelzpunkte und zwei Glastemperaturen gefunden, die zwei Polymerisatkomponenten A und B zugeordnet werden konnten. Die Komponente B war dabei stets das Polymerisat, welches sich am metallocenhaltigen Katalysatorsystem der allgemeinen Formel (II) bildete.

Der G-Modul wurde nach DIN 53 445 und die Charpy-Schlagzähigkeiten  $a_n$  nach DIN 53 453 bestimmt.

Die Produktivitäten [g/g Kat · h] beziehen sich auf die Gesamtmenge des Katalysators, also auf die Summe der Menge der beiden unterschiedlichen Katalysatorsysteme.

Die Trennung nach TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) diente dazu, die jeweiligen Anteile der Polymerisate A) [gebildet am Ziegler-Natta-Katalysatorsystem oder am metallocenhaltigen Katalysatorsystem, das von dem der Formel (I) oder (II) verschieden ist] und der des Polymerisats B) [gebildet am metallocenhaltigen Katalysatorsystem der Formel (I) oder (II)] zu ermitteln.

Dazu wurden mit Hilfe von Xylol bei unterschiedlichen, steigenden Temperaturen Fraktionen aus dem gesamten Polymerisat herauseluiert. Die Fraktion, die man bei 80°C erhielt, entsprach dem Polymerisat 3, die gesammelte Fraktion, die man bei 100°C und 130°C eluierte, dem Polymerisat A (US-A 50 30 713; L. Wild "Advances in Polymer Science" 98, Seite 1—47 [1990]).



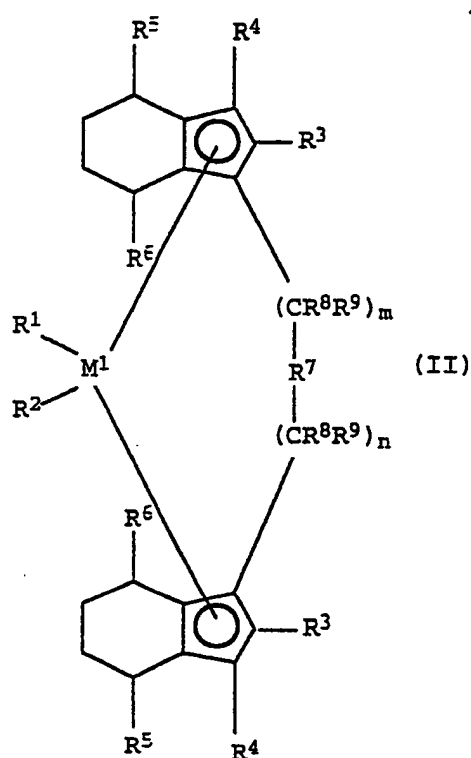
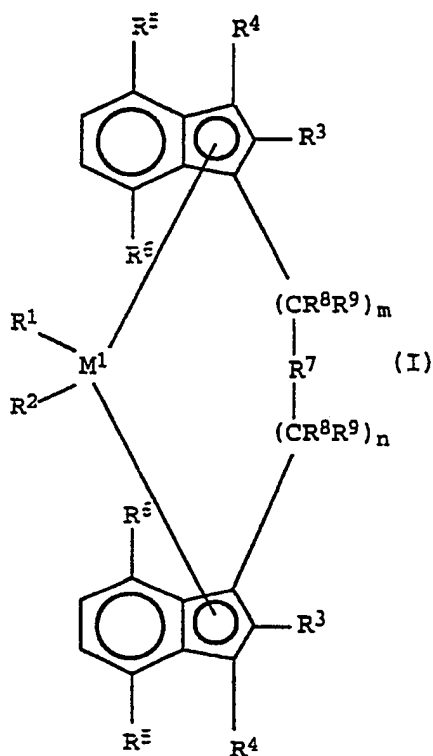
Tabelle

Beispiel	Ausbeute [g]	Produktivität [g/g Kat · h]	Schmelzpunkte [°C]		Glastemperaturen [°C]		G-Modul
			A)	B)	A)	B)	
1	1380	613	145	119	-2	-22	600
2	1160	430	163	120	1	-23	560
3	1430	635	162	121	0	-22	550
4	1460	648	139	116	-3	-24	510

Schlagzähigkeit an [kJ/m <sup>2</sup> ]			Trennung nach TREF [Gew.-%]		
bei 23°C	bei 0°C	bei -20°C	80°C	100°C	130°C
n.b.	n.b.	40	23,2	69,8	7,0
n.b.	n.b.	30	24,0	46,7	29,3
n.b.	n.b.	35	26,1	49,3	24,6
n.b.	n.b.	50			
n.b. ...	nicht gebrochen				

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Homo- oder Copolymerisaten von C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, dadurch gekennzeichnet, daß in Anwesenheit zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme in einer Reaktionszone polymerisiert wird, wobei eines der Katalysatorsysteme als aktive Bestandteile einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) oder (II)



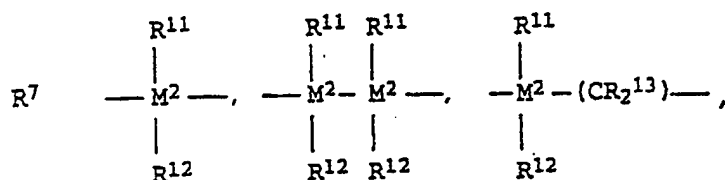
worin

M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

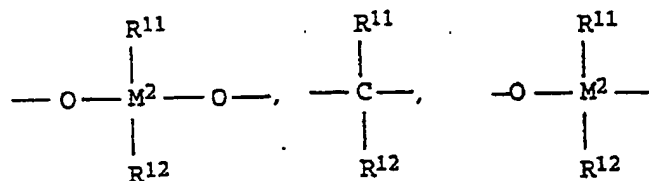
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen —NR<sub>2</sub><sup>10</sup>, —SR<sup>10</sup>, —OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>—SiR<sub>3</sub><sup>10</sup> oder —PR<sub>2</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist.

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind.



5

10



15

20

$=BR^{11}$ ,  $=AlR^{11}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  
 $=NR^{11}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$  ist,

25

wobei

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  oder  $R^{11}$  und  $R^{13}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

30

$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist,

$R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung haben und  $m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei  $m$  plus  $n$  null, 1 oder 2 ist, und eine oligomere Aluminiumoxidverbindung enthält.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anderes Katalysatorsystem ein Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Katalysatorsystem als aktive Bestandteile von der allgemeinen Formel (I) und (II) unterschiedliche Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthält.

40

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen in der Gasphase erfolgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen bei Temperaturen von  $-20$  bis  $100^\circ C$  und Drücken von 1 bis 80 bar erfolgt.

45

6. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 erhaltenen mehrphasigen Homo- oder Copolymerisate von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

50

55

60

65

- Leerseite -